

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-068264

(43)Date of publication of application : 16.03.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 11-236696

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 24.08.1999

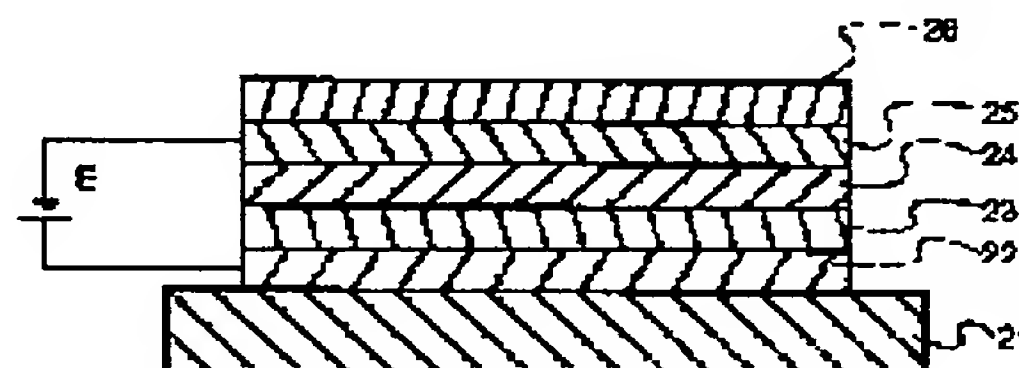
(72)Inventor : ARAI MICHIO

(54) ORGANIC EL ELEMENT, AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing film of high sealing effect capable of forming the film relatively easily without using a special structure for sealing, and capable of conducting continuous formation from an electron injection electrode.

SOLUTION: This element has a substrate 21, a hole injection electrode 22 formed at least on the substrate 21, organic layers 23, 24 contributing to luminous functions, and an electron injection electrode 25. The electrode 25 has a sealing film 26 in an opposite side of the substrate 21, and the film 26 contains silicon, oxygen and carbon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（J P）(12) 公 開 特 許 公 報（A）(11)特許出願公開番号
特開2001－68264
（P2001－68264A）
(43)公開日 平成13年 3 月16日 (2001. 3. 16)

(51)Int.Cl.⁷識別記号F Iテマコード* (参考)
H 0 5 B 33/04H 0 5 B 33/043 K 0 0 7
33/1033/10
33/1433/14A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L （全 9 頁）

(21)出願番号特願平11－236696
(22)出願日平成11年 8 月24日 (1999. 8. 24)

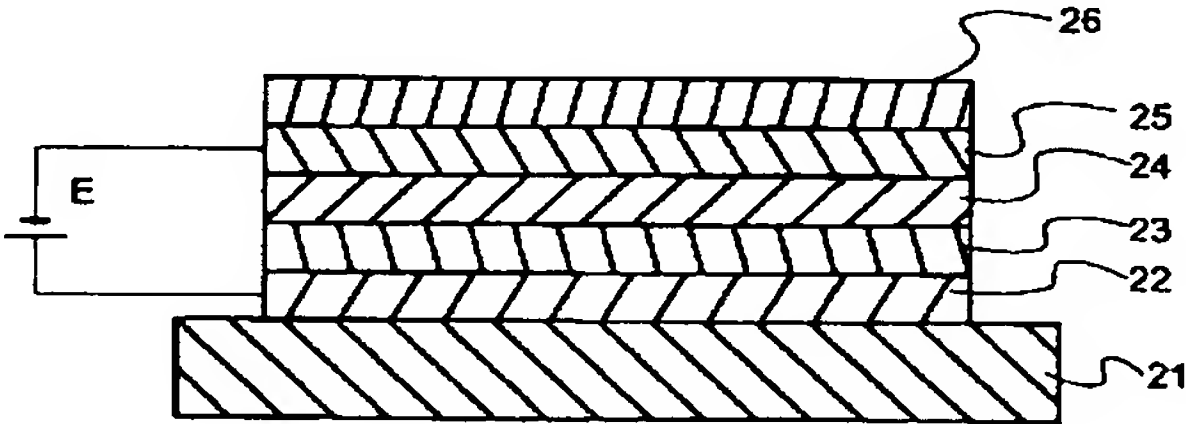
(71)出願人 000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号
(72)発明者 荒井 三千男
東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内
(74)代理人 100082865
弁理士 石井 陽一
Fターム(参考) 3K007 AB11 AB15 AB18 BB00 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00 FA01
FA02

(54)【発明の名称】 有機EL素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 封止用の特別な構造体を用いることなく比較的容易に成膜でき、電子注入電極から連続的に形成することも可能で、しかも封止効果の高い封止膜を有する有機EL素子、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板21と、少なくともこの基板21上に形成されたホール注入電極22と、発光機能に関与する有機層23、24と、電子注入電極25とを有し、前記電子注入電極25は基板21と反対側に封止膜26を有し、かつこの封止膜26はケイ素、酸素、および炭素を含有する構成の有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、少なくともこの基板上に形成されたホール注入電極と、発光機能に関与する有機層と、電子注入電極とを有し、

前記電子注入電極は基板と反対側に封止膜を有し、かつこの封止膜はケイ素、酸素、および炭素を含有する有機 EL 素子。

【請求項 2】 前記封止膜は、その組成を SiO_xC_y と表したときに、

$x = 0.1 \sim 1$ 、

$y = 0.1 \sim 1$

である請求項 1 の有機 EL 素子。

【請求項 3】 さらに水素を 30at%以下含有する請求項 1 または 2 の有機 EL 素子。

【請求項 4】 前記封止膜は、プラズマ CVD 法により形成されている請求項 1～3 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 5】 さらに樹脂封止構造体を有する請求項 1～4 のいずれかの有機 EL 素子。

【請求項 6】 ケイ素、酸素、および炭素源としてテトラエトキシシランを導入しつつ請求項 1～5 のいずれかの封止膜を得る有機 EL 素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機 EL 素子に関し、さらに詳細には、発光層に電子を供給する電子注入電極上に封止膜を設けた有機 EL 素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機 EL 素子は、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン (TPD) などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミキノリノール錯体 (Alq_3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (電子注入電極) を形成した基本構成を有する素子で、10V 前後の電圧で数 100 から数 10000 cd/m^2 ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】ところで、有機 EL 素子は水分や、腐食性ガス等により劣化することが知られている。例えば、水分の影響により、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0004】また、有機 EL 素子の電子注入電極として用いられる材料は、発光層や電子注入輸送層等へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど電子注入電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、有機 EL 素子の電子注入電極として用いられるものとしては、例えば特開平 2-15595

号公報には、アルカリ金属以外の複数の金属からなり、かつこれらの金属の少なくとも 1 種の金属の仕事関数が、4 eV 未満である電子注入電極として、例えば MgAg が開示されている。

【0005】また、仕事関数の小さいものとしてはアルカリ金属が好ましく、米国特許第 3173050 号、同 3382394 号明細書には、アルカリ金属として、例えば NaK が記載されている。しかし、アルカリ金属を用いたものは、活性が高く、化学的に不安定であり、安全性、信頼性の点で MgAg 等を用いた電子注入電極に比べ劣っている。

【0006】上記のような低仕事関数の金属、合金等を安定に用いるため、膜封止を行う検討もされている。しかし、十分な封止を行うためには、ガラス封止等では不十分なため、高価で手間のかかるテフロンや SiO_2 等の封止膜を用いなければならなかった。また、このような膜封止を行う場合、電子注入電極が酸化により腐食されるのを防止するため、電子注入電極形成後速やかに行う必要がある。このため、膜封止専用の装置を用意しなければ対応できないという問題があった。

【0007】この問題を解決するための方法として、例えば、特開平 5-36475 号公報、同 5-89959 号公報、同 7-169567 号公報等に記載されているように、有機 EL 積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0008】酸化を防止するための検討としては、例えば特開平 4-233194 号公報に記載されているような $\text{Mg} \cdot \text{Al}$ に Al のキャップ層を設けたものや、電子注入電極物質よりもさらに仕事関数の低いアルカリ土類、希土類金属等によるキャップ層を設ける試み等もなされている。しかし、このキャップ層はダークスポットの出現を防止することを目的とするもので、主に陰極 (電子注入電極) と有機エレクトロルミネッセンス媒体界面等での湿分の吸収を行うものであり、有機 EL 素子全体を保護する封止膜としては不十分である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、封止用の特別な構造体を用いることなく比較的容易に成膜でき、電子注入電極から連続的に形成することも可能で、しかも封止効果の高い封止膜を有する有機 EL 素子、およびその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 (1)～(6) の本発明により達成される。

(1) 基板と、少なくともこの基板上に形成されたホール注入電極と、発光機能に関与する有機層と、電子注入電極とを有し、前記電子注入電極は基板と反対側に封止膜を有し、かつこの封止膜はケイ素、酸素、および炭素を含有する有機 EL 素子。

(2) 前記封止膜は、その組成を SiO_xC_y と表したときに、

$x=0.1\sim 1$ 、 $y=0.1\sim 1$

である上記(1)の有機EL素子。

(3) さらに水素を30at%以下含有する上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記封止膜は、プラズマCVD法により形成されている上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) さらに樹脂封止構造体を有する上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) ケイ素、酸素、および炭素源としてテトラエトキシシランを導入しつつ上記(1)～(5)のいずれかの封止膜を得る有機EL素子の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板と、少なくともこの基板上に形成されたホール注入電極と、発光機能に関与する有機層と、電子注入電極とを有し、前記電子注入電極は基板と反対側に封止膜を有し、かつこの封止膜はケイ素、酸素、および炭素を含有するものである。

【0012】このように、ケイ素、酸素、炭素を含有する封止膜を電子注入電極上に形成することにより、高い封止効果が得られるとともに、内部応力の増大も抑制されて、剥離等の不良が生じ難くなる。そして、ガラス封止板を用いなくても高い封止効果が得られるため、樹脂等の封止剤を用いることができ、応用範囲が広がる。

【0013】すなわち、炭化ケイ素は緻密な膜を形成することから封止膜としては優れているが、膜内の応力が大きく、封止膜自身や、封止膜が形成されている電極と有機層界面との間などで剥離現象を生じやすい。特に、時間の経過とともに剥離現象が進行し、シュリンク率が増大する。そこで、炭化ケイ素膜中に酸素を導入することで、緻密で封止効果に優れた膜特性を維持しつつ、内部応力を緩和して、剥離、シュリンクを抑制する。

【0014】封止膜は、ケイ素、酸素、炭素を含有する。封止膜中におけるそれぞれの元素の含有率は特に規制されるものではなく、炭化ケイ素膜形成時に酸素源となるガスを導入して形成されたものであればよい。

【0015】具体的には、ケイ素源として、ターゲットであればSiを用い、原料ガスとしてはシラン、ジシラン、TEOS(テトラエトキシシラン)などを用いる。炭素および酸素源としては、 CO_2 、COなどを用いる。そして、この炭化ケイ素膜の成膜原料導入時に、さらに酸素源として O_2 等を導入する。また、ケイ素源、炭素源、酸素源としてTEOS(テトラエトキシシラン)を導入するとよい。これにより、ステップカバレッジがさらに良好になる。

【0016】封止膜の具体的な組成としては、 SiO_xC_y

と表したとき、

$x=0.1\sim 1$ 、特に $0.4\sim 0.8$ 、 $y=0.1\sim 1$ 、特に $0.4\sim 0.8$

である。これらの酸化物、炭化物の存在は、SIMS等により確認することができる。

【0017】封止膜にはさらに水素を好ましくは30at%以下、より好ましくは5～15at%含有していてもよい。水素を含有することにより封止膜中の応力が緩和される。水素は、下記のCVD方を用いる際に膜中に混入されるが、スパッタ法においても水素ガス、あるいは水素を含有するガスを用いることで膜中に混入させることができる。

【0018】封止膜中の酸素の含有量は、膜内の応力を低下させる限度において、少ない程良い。

【0019】成膜方法としては、プラズマCVD法、スパッタ法などを用いることができるが、特にプラズマCVD法が好ましい。CVD法を用いることにより、ステップカバレッジがさらに良好となり、封止効果をより高めることができる。

【0020】プラズマCVD法を用いた場合に成膜条件としては、

成膜時の圧力：10～100Pa、

投入電力(RF：13.56MHz)：50～500W、

成膜時の温度：80～150℃

程度である。

【0021】成膜される封止膜の膜厚としては、100nm～1μm、特に200nm～500nm程度が好ましい。封止膜内の内部応力は、通常引張応力であり、好ましくは 5×10^9 dyn/cm²以下、特に 5×10^8 dyn/cm²以下が好ましい。なお、その下限は、引張と圧縮応力の均衡点の0である。

【0022】本発明における電子注入電極は、仕事関数が4eV以下の金属、合金または金属間化合物から構成される。材料の仕事関数が4eVを超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下する。仕事関数が4eV以下の電子注入電極膜の構成金属としては、例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、La、Ce等の希土類金属や、Al、In、Ag、Sn、Zn、Zr等が挙げられる。仕事関数が4eV以下の金属を含有する電子注入電極の構成合金としては、例えばAg・Mg(Ag：1～20at%)、Al・Li(Li：0.5～12at%)、In・Mg(Mg：50～80at%)、Al・Ca(Ca：5～20at%)等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。

【0023】この電子注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装

置の電力としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 、特に $0.5 \sim 7 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。成膜レートとしては、好ましくは $0.1 \sim 100 \text{ nm/min}$ 、特に $1 \sim 30 \text{ nm/min}$ が好ましい。

【0024】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、 Ar 、 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe 等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常 $0.1 \sim 20 \text{ Pa}$ 程度でよい。

【0025】このような電子注入電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、 1 nm 以上、好ましくは 3 nm 以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は $3 \sim 500 \text{ nm}$ 程度とすればよい。

【0026】本発明の有機EL素子は、電子注入電極上、つまり有機層と反対側に補助電極層を設けてもよい。この補助電極は、電子注入電極の膜抵抗が高い場合、あるいは最低限電子注入機能を有する程度の膜厚とした場合等にはこれを補うため、また、単純マトリクスの配線電極として用いた場合、電圧降下が少なく、輝度ムラが防止でき、さらに、TFT等を用いたアクティブマトリクスタイプのディスプレイに応用した場合、高速化が可能である。

【0027】補助電極が必要な電子注入電極の膜抵抗は、ディスプレイの大きさや補助電極の材質にもよるが、通常 $0.2 \Omega/\square$ 以上、特に $0.5 \Omega/\square$ 以上となった場合であり、その上限は特に規制されるものではないが通常数 $100 \Omega/\square$ 程度である。また、そのような電子注入電極の厚みとしては、ディスプレイの大きさや補助電極の材質にもよるが、通常 300 nm 以下、特に 200 nm 以下となった場合に必要になってくる。

【0028】補助電極を配線電極として機能させる場合、好ましい比抵抗としては $500 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらには $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。その下限値としては特に制限されるものではないが、 Al の比抵抗である $3 \sim 4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度が挙げられる。このような比抵抗を有する補助電極としては、 Al または Al および遷移金属の合金が好ましく挙げられる。この場合、 Al ・遷移金属合金の遷移金属の含有量は、好ましくは 5 at\% 、より好ましくは 2 at\% 、特に 1 at\% 以下が好ましく、 Al 単体を用いたものが最も好ましい。また、 Al 補助電極と組み合わせる電子注入電極としては、特に限定されるものではないが、 Al-Li 合金が好ましい。

【0029】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは 50 nm 以上、さらに 100 nm 以上、特に $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。補助電極層が薄すぎると、所望の効果が得られず、また、補助電極層の段差被覆性が低くなって

しまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、補助電極層が厚すぎると、補助電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度、その他の配線電極として機能される場合には $100 \sim 300 \text{ nm}$ 程度である。

【0030】このような封止膜の厚さは、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは 5 nm 以上、さらに $5 \sim 200 \text{ nm}$ 、特に $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0031】電子注入電極、および必要により補助電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ 程度とすればよい。

【0032】スパッタ装置は、DCスパッタ装置が好ましい。また、スパッタガスとしては特に限定するものではなく、 Ar 、 He 、 Ne 、 Kr 、 Xe 等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガス、反応性ガスのスパッタ時における流量は、好ましくは $1 \sim 20 \text{ sccm}$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \text{ sccm}$ 、特に $2 \sim 5 \text{ sccm}$ が好ましい。その他のスパッタ条件は、上記の電子注入電極の場合と同様である。

【0033】本発明で製造される有機EL素子は、基板上にホール注入電極と、その上に電子注入電極を有するこれらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷注入輸送層および発光層を有し、さらに最上層として封止膜を有する。なお、電荷注入輸送層は省略可能である。

【0034】本発明により製造される有機EL発光素子の構成例を第1図に示す。第1図に示されるEL素子は、基板21上に、ホール注入電極22、ホール注入輸送層23、発光および電子注入輸送層24、電子注入電極25、封止膜26を順次有する。また、必要により電子注入電極25上に補助電極を有していてもよいし、電子注入輸送層を別途設けてもよい。

【0035】本発明の有機EL素子は、図示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と電子注入電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じ、ホール注入・輸送層と発光層とを混合してもよい。

【0036】電子注入電極や封止膜は前述のように成膜し、発光層等の有機物層は真空蒸着等により、ホール注入電極は蒸着やスパッタ等により成膜することができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ(TFT)であって、そのパターンに応じて各膜を形成し、

そのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

【0037】ホール注入電極としては、好ましくは発光した光の透過率が50%以上、特に60%以上となるような材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、酸化物透明導電薄膜が好ましく、例えば、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドープ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）および酸化亜鉛（ZnO）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。 In_2O_3 に対しZnOの混合比は、12~32wt%が好ましい。

【0038】ホール注入電極を成膜するにはスパッタ法が好ましい。スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜するホール注入電極の膜物性の制御のし易さや、成膜面の平滑度等を考慮するとDCスパッタ法を用いることが好ましい。

【0039】DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲である。また、成膜レートはマグネットなどの装置の条件にもよるが、好ましくは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。スパッタ時の成膜条件としては、電極形成で通常使用されているガス圧、例えば、0.1~0.5Pa、基板ターゲット間距離4~10cmの範囲とすればよい。

【0040】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能であるが、好ましくはAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。これらのガスは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大きいため好ましく、特にAr、Kr、Xe単体が好ましい。Ar、Kr、Xeガスを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことからスパッタされた原子の持つ運動エネルギーが有機EL構造体を与える物理的ダメージが少なくなる。また、Ar、Kr、Xeの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いても良く、この様な混合ガスを用いる場合、Ar、Kr、Xeの分圧の合計は50%以上として主スパッタガスとして用いる。このようにAr、Kr、Xeの少なくとも1種と任意のガスを組み合わせた混合ガスを用いることにより、本発明の効果を維持したまま、反応性スパッタを行うこともできる。

【0041】本発明の封止膜により十分な保護、封止効果が得られるが、さらに封止膜上に必要に応じて保護膜

を形成してもよい。保護膜はSiO_x等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いて形成することができる。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により形成すればよい。

【0042】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を設けることが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、アクリル、塩化ビニール等の樹脂板、ガラス板等の封止板を接着し密封する。特に、本発明の封止膜を有する有機EL素子は、ガラス板以外に、上記のような樹脂板を用いることが可能であり、さらには塩化ビニール、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PP（ポリプロピレン）、ポリイミド等の樹脂フィルムも用いることができる。このような薄膜フィルムを用いることで、有機EL素子を屈曲させて配置したり、素子を応用した表示装置をさらに薄型にすることができ、有機EL素子の応用範囲が広がる。

【0043】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。この有機層には発光層が含まれる。発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0044】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0045】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらにホール注入輸送層、電子注入輸送層等を有していても良い。

【0046】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0047】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0048】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10~10倍程度とすればよい。ホール／電子の注入層と輸送層とを分ける場合

は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0049】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルプタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0050】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することも好ましく、ドーパントとしての使用も好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0051】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等を開示されているものを挙げることができる。

【0052】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0053】また、8-キノリノールまたはその誘導体

のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0054】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0055】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0056】発光層は電子輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0057】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0058】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0059】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物の中から選択すればよい。

【0060】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体

を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AIq3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0061】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0062】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0063】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~100nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0064】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0065】ホール注入輸送性化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0066】電子注入輸送性化合物は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AIq3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキ

サリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0067】発光層およびホール注入輸送層、電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ 、特に $0.1\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.2\mu\text{m}$ 、特に $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0068】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4}Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0069】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0070】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、前記逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0071】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0072】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0073】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0074】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0075】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン

系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0076】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0077】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、 $2\sim 20\text{V}$ 程度とされる。

【0078】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0079】＜実施例1＞ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0080】この基板上をスパッタ装置の基板ホルダーに固定して、槽内を減圧した。次いで、ITOターゲットを用いDCマグネトロンスパッタリング法により、膜厚 100nm のITOホール注入電極を形成した。

【0081】所望にパターンニングされたITO基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。

【0082】次いで、蒸着法により、4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)を蒸着速度 0.1nm/sec で 55nm の厚さに蒸着してホール注入層を形成し、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル(TPD)を蒸着速度 0.1nm/sec で 20nm の厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0083】減圧を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(AIq3)を、蒸着速度 0.1nm/sec として 50nm の厚さに蒸着し、発光層とした。

【0084】さらに、減圧を保ったまま、スパッタ装置に移し、スパッタ法にてAILi(Li:6at%)を 1nm の厚さに成膜し、続けてAIを 200nm の厚さに成膜して電子注入電極とした。

【0085】次いで、減圧状態を保ったまま、プラズマCVD装置に移し、SiOC封止膜を、 100nm の膜厚に成膜した。このときの成膜条件としては、

TEOS : 10SCCM

Ar : 100SCCM

成膜温度 : 100°C

成膜時の圧力 : 50Pa

投入電力 : RF100W

とした。成膜されたサンプル1の封止膜の組成は、SiO_{0.8}C_{0.4}であった。

【0086】最後にガラス封止板を配置することなく有機EL素子を得た。また、サンプル2として、封止膜形成時の条件を以下のものとした以外は上記と同様にして封止膜を形成した素子（サンプル2）も作製した。

SiH₄ : 20SCCM

CO₂ : 5SCCM

Ar : 100SCCM

成膜温度 : 100°C

成膜時の圧力 : 50Pa

投入電力 : RF100W

成膜されたサンプル2の膜組成は、SiO_{0.6}C_{0.4}であった。

【0087】さらに比較サンプルとして、封止膜形成時の条件を以下のものとした以外は上記と同様にして封止膜を形成した素子（比較サンプル）も作製した。

SiH₄ : 20SCCM

CH₄ : 5SCCM

Ar : 100SCCM

成膜温度 : 100°C

成膜時の圧力 : 50Pa

投入電力 : RF100W

成膜された比較サンプルの膜組成は、SiCであった。

【0088】得られた有機EL素子を、大気中85°Cの条件下、200時間保存した後、10mA/cm²の一定電流密度で5駆動し、ダークスポットの発生、およびシュリンクについて評価した。

【0089】その結果、本発明のサンプル1および2は、ダークスポットの発生、シュリンクのいずれも発見できなかったが、比較サンプルは、直径換算で50μm以上のダークスポットが多数発見されるとともに、60μm以上のシュリンクが確認された。

【0090】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、封止用の特別な構造体を用いることなく比較的容易に成膜でき、電子注入電極から連続的に形成することも可能で、しかも封止効果の高い封止膜を有する有機EL素子、およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示した概略断面図である。

【符号の説明】

- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 ホール注入輸送層
- 24 電子注入発光層
- 25 電子注入電極
- 26 封止膜

【図1】

